

der an der Oberfläche von EPC-Vesikeln (74 \AA^{27}) sehr nahe; kristallines LPPC weist einen analogen helicalen Knick auf, der lediglich ein C-Atom näher am Kettenende liegt^[6].

Auch die für LPPC-Kristalle charakteristische *Doppelschichtstruktur* vom Typ „M//“^[6] findet sich in den Kristallen von **1 · NaSCN** wieder, wobei Kopf- und Schwanzgruppen des Liganden jeweils zusammengelagert sind (Fig. 2). Interlamellare Kontakte über die „anionischen“ Seiten der Kronenetheringe hinweg (Außenfläche der Doppelschicht) bestehen nicht. Im Kristall von **1 · NaSCN** hat die Doppelschicht einen Durchmesser von 2270 pm, in LPPC-Kristallen ist sie mit 2350 pm^[6] nur geringfügig dicker.

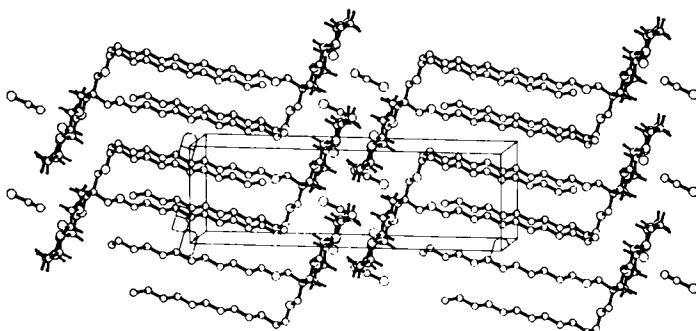


Fig. 2. Kristallpackung des Komplexes **1 · NaSCN** mit Festlegung der Elementarzelle (H-Atome der Alkylseitenketten sind wie auch in Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet).

Diese Ergebnisse lassen derartige Tensidkronenether und ihre Komplexe als Modellverbindungen für biogene Lipidmoleküle geeignet erscheinen; dies ist insofern wichtig, als Feinstrukturen von natürlichen Membranbildnern bisher nur in wenigen Fällen und mit eingeschränkter Genauigkeit bestimmt werden konnten. Es liegt nahe, den freien Liganden **1** als ionenselektiven Membrancarrier zu verwenden.

Eingegangen am 13. April 1982 [Z 9]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1373–1384

CAS-Registry-Nummern:

1: 79992-69-1 / **1 · NaSCN**: 82445-02-1.

- [1] a) J. Le Moigne, J. Simon, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 170; b) N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem.* **92** (1980) 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 675; D. Markovitsi, J. Simon, E. Kraeminger, *Nouv. J. Chim.* **5** (1980) 141; M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 376.
- [2] E. Weber, *J. Org. Chem.*, im Druck; *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] M. A. Bush, M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1972, 341.
- [6] H. Hauser, I. Pascher, R. H. Pearson, S. Sundell, *Biochim. Biophys. Acta* **650** (1981) 21.
- [7] C. Huang, J. T. Mason, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **75** (1978) 308.

o- und *m*-Phenylenbis(dichlorphosphoran) – vielseitig verwendbare Synthesebausteine

Von Kurt Drewelies und Hans Peter Latscha*

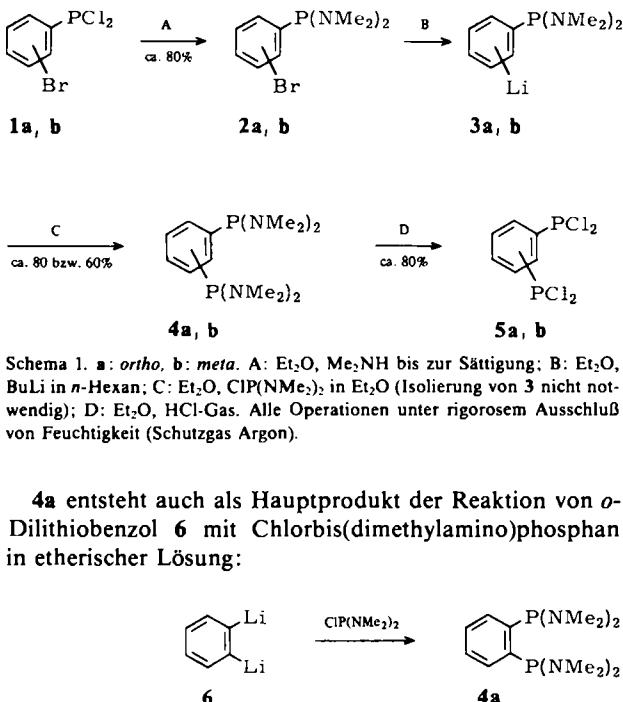
Professor Georg Wittig zum 85. Geburtstag gewidmet

Von den möglichen Phenylenbis(dihalogenphosphanen) sind bisher nur *p*-Phenylenverbindungen beschrieben worden^[1].

Wir konnten nun *o*- und *m*-Phenylenbis(dichlorphosphoran) **5a** bzw. **5b** herstellen und rein isolieren.

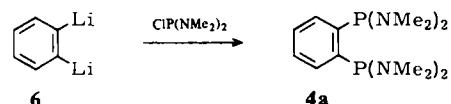
[*] Prof. Dr. H. P. Latscha, K. Drewelies
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die Synthesen (Schema 1) über die ebenfalls neuen Zwischenprodukte **2**, **3** und **4** verlaufen in allen Schritten mit guten Ausbeuten.



Schema 1. **a**: *ortho*, **b**: *meta*. A: Et_2O , Me_2NH bis zur Sättigung; B: Et_2O , BuLi in *n*-Hexan; C: Et_2O , $\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$ in Et_2O (Isolierung von **3** nicht notwendig); D: Et_2O , HCl -Gas. Alle Operationen unter rigorosem Ausschluß von Feuchtigkeit (Schutzgas Argon).

4a entsteht auch als Hauptprodukt der Reaktion von *o*-Dilithiobenzol **6** mit Chlorbis(dimethylamino)phosphan in etherischer Lösung:



Die farblosen Substanzen **5a** und **5b** sind bei Raumtemperatur flüssig und äußerst hydrolyseempfindlich. **5a**: $K_p = 97\text{--}99 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.2$ (t), 133.5 (s), 130.6 (t); m/z 278 (M^+). **5b**: $K_p = 89\text{--}91 \text{ }^\circ\text{C}/10^{-3} \text{ Torr}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.7$ (dd), 134.2 (d), 131.7 (t), 129.8 (t); m/z 278 (M^+).

Eingegangen am 8. September 1981,
ergänzt am 18. Juni 1982 [Z 148]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1416–1423

- [1] A. B. Burg, R. I. Wagner, *US-Pat.* 2934564 (1960); *Chem. Abstr.* **54** (1960) 18437; E. M. Evleth, L. D. Freeman, R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2192; R. A. Baldwin, C. O. Wilson, R. I. Wagner, *ibid.* **32** (1967) 2172; T. V. Kovaleva, I. T. Rozhdestvenskaya, N. G. Feshchenko, *Zh. Obshch. Khim.* **47** (1977) 294.

Cyclopentadien-Komplexe als Synthesebausteine: Ring- und regiospezifische nucleophile Addition an Cobaltocenium-Salze – Synthese substituierter Cyclopentadiene und Cyclopentenone**

Von Jeffrey P. Tane und K. Peter C. Vollhardt*

Die Vielzahl cyclopentanoider Naturstoffe^[1] stimulierte die Suche nach neuen Methoden zur Herstellung von Fünfringverbindungen^[2]; nur wenige dieser Methoden basieren auf Übergangsmetall-vermittelten oder -kontrollierten CC-Verknüpfungen^[1,5]. Berichteten wir früh-

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. J. P. Tane
Department of Chemistry of California, Berkeley
Materials and Molecular Research Division
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Institute of Health (GM 22479) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–83).

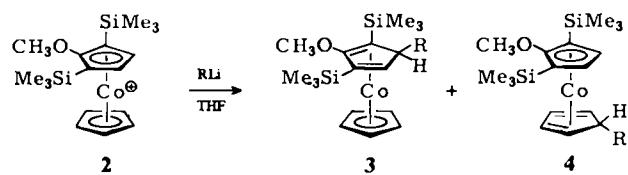


Tabelle 2. Nucleophile Addition von RLi an 2.

	R	3 : 4	Ausb. [%]
a	t-Bu	0	84
b	CH_3	29	98
c	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>trans</i>)	55	45
d	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>cis</i>)	19	81
e	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-C}\equiv\text{C}$	73	27
f	$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C}$	80	20
g	$\text{CH}_3\text{O-C}\equiv\text{C}$	74	26
h	$\text{t-BuO-C}\equiv\text{C}$	69	31
i	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S-C}\equiv\text{C}$	75	25
j	$\text{Cl-C}\equiv\text{C}$	74	26
k	H	75	25
			100

her über die photochemische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Alkinen und Carbonmonoxid zu Cyclopentadienoncobalt-Komplexen^[6], so beschreiben wir jetzt, wie man das Metallatom in solchen Komplexen als stabilisierende und dirigierende „Gruppe“ nutzen kann^[7].

Das neutrale η^4 -2,5-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienon(η^5 -cyclopentadien)cobalt läßt sich mit Dimethylsulfat zum Cobaltocenium-Salz 2 umsetzen; dieses reagiert in Tetrahydrofuran (THF) mit Organolithium-Verbindungen zu einem Gemisch der Addukte 3 und 4 (Tabelle 2). Elektronische Faktoren begünstigen den Angriff der Nucleophile am substituierten Fünfring; einziger sterisch anspruchsvolle Reste R addieren sich bevorzugt an den unsubstituierten Liganden. Die Reaktion verläuft als echte nucleophile Substitution, wofür insbesondere die Erhaltung der Konfiguration bei der Synthese von 3c/4c und 3d/4d spricht. Das weniger substituierte Cobaltocenium-Salz 5 addiert Organolithium-Verbindungen zu den Neutralkomplexen 6–9 (Tabelle 3). Auch hier zeigt sich, daß der Verlauf der Addition von sterischen Faktoren, der Ladungsverteilung und Orbitalverhältnissen gesteuert wird; dies wird durch „Extended-Hückel-Rechnungen“ bestätigt.

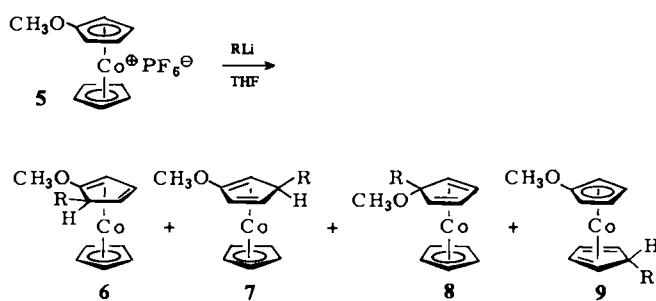
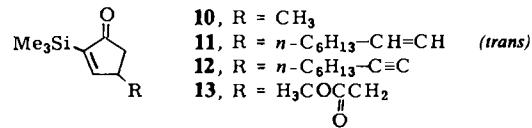


Tabelle 3. Nucleophile Addition von RLi an 5.

	R	6 : 7 : 8 : 9	Ausb. [%]
a	t-Bu	59 : 4 : 0 : 37	75
b	CH_3	64 : 20 : 0 : 16	82
c	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH=CH}$ (<i>trans</i>)	66 : 21 : 0 : 13	89
d	$\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C}$	68 : 14 : 10 : 8	77

Die Eignung dieser Reaktion als Synthesemethode für Fünfringverbindungen zeigt sich daran, daß 3 oxidativ entmetalliert werden kann. Durch Oxidation und Hydrolyse – $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Oxalsäure – lassen sich die möglicherweise als Zwischenstufen für Syn-

thesen nützlichen 4-substituierten 2-Trimethylsilyl-2-cyclopentenone 10–13 herstellen.



Eingegangen am 14. April 1982 [Z 10]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1360–1372

[1] Siehe zit. Lit. in B. M. Trost, T. A. Runge, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7559.

[2] R. A. Ellison, *Synthesis* 1973, 397.

[5] A. Bou, M. A. Pericás, F. Serratosa, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 361; N. E. Shore, M. C. Croudace, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5436; R. F. Newton, P. L. Pauson, R. G. Taylor, *J. Chem. Res. (S)* 1980, 277; (M) 1980, 3501; A. J. Pearson, M. Chandler, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3933; T. Hudlicky, F. J. Koszyk, T. M. Kutchan, J. P. Sheth, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5020; R. C. Larock, K. Oertle, G. F. Potter, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 190; B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* 101 (1979) 6429; Y. Ito, H. Aoyama, T. Hirao, A. Mochizuki, T. Saegusa, *ibid.* 101 (1979) 494; R. Grigg, T. R. B. Mitchell, A. Ramasubbu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 669; J. L. Roustan, J. Y. Merour, C. Charrier, J. Benaim, P. Cadiot, *J. Organomet. Chem.* 168 (1979) 61; H. Schmid, P. Naab, K. Hayakawa, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1427; Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1799; W. Best, B. Fell, G. Schmitt, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2914; E. Weissberger, P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 209.

[6] E. R. F. Gesing, J. P. Tanc, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1023.

[7] J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* 7 (1979) 461.

Funktionalisierung proanomerer Zentren durch Photobromierung: ein neuer Zugang zu Oxo- und Acyloxyimino-glycosylbromiden**

Von Frieder W. Lichtenhaller* und Pan Jarglis

Professor Herrmann Schildknecht zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vielfalt von Reaktionen am anomeren Zentrum von Zuckern bilden das Rückgrat der Kohlenhydratchemie^[1]. Reaktionen von Monosacchariden an proanomeren Zentren, d. h. an solchen, die durch Einführung einer funktionalen Gruppe an C-4 in furanoiden oder C-5 in pyranoiden Systemen anomer werden, sind selten: Bildung einer Doppelbindung an der proanomeren Position und anschließende Addition^[3] oder radikalische Bromierung^[4] sind zwar möglich, liefern aber meist nur mäßige Ausbeuten.

Placierte man dagegen eine Oxo- oder Acyloxyimino-Funktion, d. h. eine Elektronenacceptorgruppe, vicinal zum proanomeren Zentrum, wird dessen C—H-Bindung „push-pull“ – oder capto-dativ^[7] – substituiert und damit radicophil; folglich verlaufen radikalische Reaktionen leichter und mit höherer Regio- und Stereoselektivität, was die einfache, präparativ ergiebige Photobromierung der Verbindungen 1–6 zeigt (Schema 1).

Mit 1 und 2 ist die Reaktion stereospezifisch; die einzigen Produkte sind die Glycosylbromide 7 bzw. 8, ideale Edukte für die Synthese α - und β -verknüpfter Disaccharide; auch Enolone lassen sich daraus leicht gewinnen, da die Alkoholyse unter schwach basischen Bedingungen β -

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaller, Dr. P. Jarglis

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Zuckerolone, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: P. Jarglis, F. W. Lichtenhaller, *Angew. Chem.* 94 (1982) 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 141; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 175.